

# **Óceáni kéregmaradványok stabilizotópos vizsgálata**

## **OTKA 43098, témavezető Demény Attila**

### **Zárójelentés**

#### **Bevezetés**

A stabilizotóp-geokémia egyik alapvető kérdése, hogy mennyiben őrződnek meg a vizsgált kőzetekben-ásványokban az eredeti, képződésre jellemző összetételek. Ez a probléma leginkább az utólagos hatásokra érzékeny ásványok és kőzetek (pl. karbonát, zeolitok, OH-ásványok, vulkáni üveg, stb.) esetében jellemző. Korábbi OTKA kutatási munkáim (OTKA 1154, T 014968 és T 029078) során a magmás folyamatokban keletkezett fluidumtartalmú ásványok izotópösszetételének fejlődését követtem nyomon a primér összetételek meghatározásának céljából. A tanulmányok lényege, hogy a primér, a képződési körülményekre jellemző összetételek meghatározásához alapvetően szükséges a másodlagos folyamatok hatásának ismerete, és ezek figyelembe vétele (lásd Demény, 2001).

A hidrogén nagyfokú mobilitásának eredményeképpen a karbonátokkal ellentétben még átkristályosodásra sincs ahhoz szükség, hogy az eredeti H izotópösszetétel az utólagos hatásra megváltozzon. Az utóbbi évek tanulmányaiban egyik leginkább vitatott OH-ásvány a szerpentinásványok csoportja. Egyes szerzők ezen ásványok hidrogénizotóp-cserével szembeni nagyfokú érzékenységre következtetnek (pl. Kyser et al., 1999), míg más tanulmányokban a szerpentinitek  $\delta D$  értékeiből genetikai következtetéseket vonnak le (pl. Frueh-Green et al., 2001).

A polimetamorf összletek esetében hangsúlyozottan érvényes a fenti probléma. Ezért a polimetamorf összletek vizsgálata kiváló terepet nyújthat a karbonátok és OH-ásványok utólagos átalakulásának elemzésére. A jelen pályázat karbonátokat és OH-ásványokat is tartalmazó magmás eredetű metamorf összletek vizsgálatát tűzi ki célul. A tanulmányok fő területe a Keleti-Alpok penninikumi összlete, valamint a kisebb metamorf fokú, de szintén óceáni kéreganyagot tartalmazó Meliata(Melléte)-Darnó-Szarvaskő ofiolitos komplexuma.

A fenti kérdéseken kívül további szempont volt, hogy a szubdukció során meglehetősen stabilnak mutató szerpentin nagy mennyiségű deutériumdús fluidumot vihet magával, aminek felszabadulása jellegzetes H izotópösszetételt okozhat a metasztatizált kéreg- és köpenyrégiókban. A korábbi OTKA projektek során jelentős mennyiségű adatot sikerült nyerni a Pannon köpenyrégióból származó magmás anyag

stabilizotóp-geokémiájára vonatkozóan. Ezen adatok értelmezéséhez alapvető információt nyújthat a kainozóos szubdukcióban résztvevő óceáni kéregösszletek vizsgálata és a köpenyösszetételekkel történő összevetése.

Mindezek alapján a kutatási munka fő célkitűzései és a feltett kérdések a következők voltak:

- Milyen mértékű volt az óceáni hidrotermás metamorfózis hatása és mennyiben őrződött meg az általa létrehozott speciális H-C-O stabilizotóp-összetétel a különböző metamorf fokú összletekben?

- A szubdukció során lezajló kigázosodási folyamatok milyen mértékűek voltak és milyen kémiai és izotópösszetételű fluidumot eredményeztek?

- A több fázisú metamorfózis és felszíni átalakulás ellenére az egyes ásványok (amfibol, szerpentinásványok, klorit, karbonátok) mennyiben képesek megőrizni az eredeti izotópösszetételt?

## **Elvégzett vizsgálatok**

### *Terepi mintagyűjtés és -feldolgozás*

A Kőszeg-Rohonci penninikumi összlet terepi mintavételezését részben Dr. Friedrich Koller (Bécsi Egyetem) részvételével végeztük el. A munka során a kutatási tervnek megfelelően a Kőszeg-Rohonci Sorozat több szerpentin, rodingit, ofikalcit és metagabbro lelőhelyén történt részletes mintavételezés, egy-egy előfordulásból több kőzettípus és 1 tektonikai jelenség vizsgálatára. A vizsgált előfordulások a következők voltak:

- Hochneukirchen: gabbro
- Bienenhütte: harzburgit, szerpentin, rodingit
- Kirschlag: szerpentin
- Schirnitz: Mg-dús, és Fe-dús gabbrók
- Unterkohlstatten: gabbro
- Glasshütten bei Schlaining: ofikalcit, szerpentin
- Rumpersdorf: szerpentin
- Felsőcsatár: talk, szerpentin

A szerpentin testeken belül a tömeges kőzeten kívül mintavétel történt a vetőtükrök felületéről is, ami az utólagos fluidumáramlások pályáját reprezentálja. Ezt követően vékonycsiszolatok, valamint ásványszeparátumok készültek a kőzetekből.

Ezen kívül a Kőszeg-Rohonci összlet területén 14 helyen történt az üledékes eredetű metamorfitokban levő kvarcerekből mintavételezés.

A Melléte, Darnó és szarvaskői összletek esetében a vizsgált előfordulások a következők voltak:

- Szlovákia: jaklovcei metabazalt; Sűgő(Sugov)-völgy, kékpala és márvány; Ájfalucska (Hacava) kékpala és márvány; Borka, kékpala és márvány.
- Szarvaskő: tardosi kőfejtő, gabbró; szarvaskői pillow láva sorozat; tóbérci kőfejtő, gabbró és plagiogranit; Egerbakta, pillow bazalt sorozat
- fúrások: Ko-11, Szö-4, Tk-3.

A fenti kőzetekből vékonycsiszolatok és ásványszeparátumok készültek.

#### *Elektron-mikroszondás elemzések*

A Mellétei Sorozat kőzeteiből fehércsillám, biotit, gránát, amfibol, klorit és piroxén elektronmikroszondás elemzése (összesen 100 elemzés) történt meg az MTA Geokémiai Kutatóintézet JEOL JCX-A 733 típusú berendezésén.

#### *Stabilizótóp-geokémiai elemzések*

A Geokémiai Kutatóintézet Finnigan MAT delta S típusú tömegspektrométerén 33 C és O izotópelemzést végeztünk a penninikumi ofikalcitok és kalciterek, valamint a Mellétei Sorozatba tartozó márványok karbonátanyagán. A kvarcerek fluidumzárványainak H izotópelemzése (14 minta) a Geokémiai Kutatóintézet Thermo Finnigan delta plus XP típusú tömegspektrométerén, vivőgázás technikával történt meg. Az elemzések módszerfejlesztést is igényeltek, amit az Eredmények leírásában mutatok be részletesen. A svájci Fondation Herbette támogatásával a Lausanne-i Egyetemen történtek a szilikátásványok H és O izotópelemzései, összesen 67 db. ásványszeparátumra szolgáltatva adatot.

#### *Nyomelem-geokémiai elemzések*

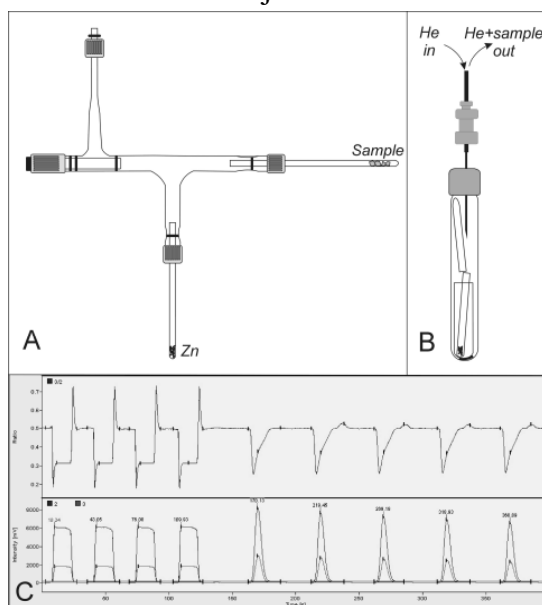
A projekttervben szerepeltek nyomelem-geokémiai elemzések is, amit a Lausanne-i Egyetemen végeztünk. Sajnálatos módon az együttműködő kolléga először külföldre távozott, majd kiderült, hogy az adatok szttenderdizálási probléma miatt nem használhatóak. A későbbiekben informális együttműködés alapján, anyagi támogatás nélkül el fognak készülni a vizsgálatok.

## Eredmények

### Módszerfejlesztés

A vivőgázás technika igen kis mennyiségű minta elemzésére nyújt lehetőséget. Ugyanakkor a kis anyagmennyiségek miatt problémás a kontamináció elkerülése, a minta kezelése is.

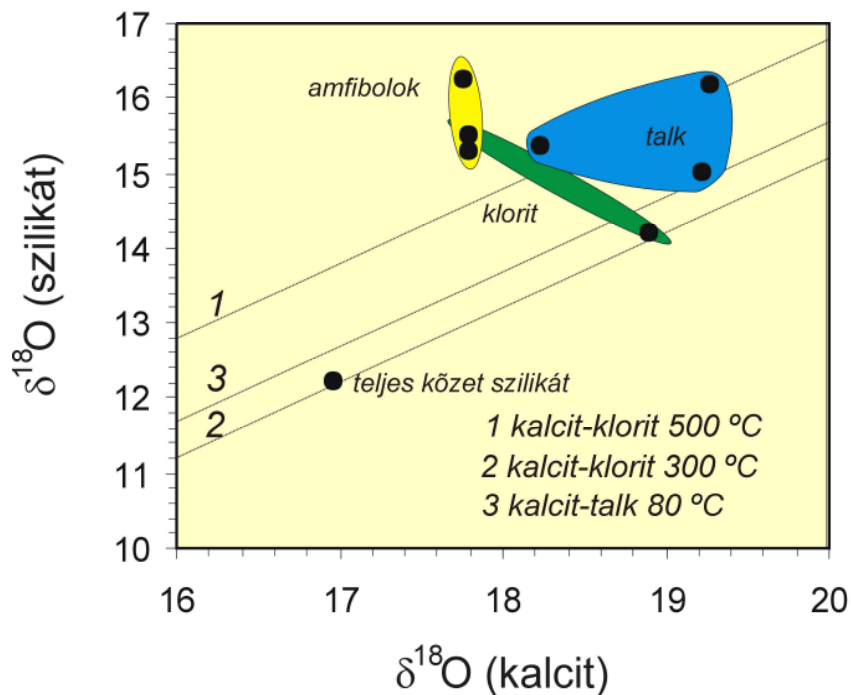
További probléma a mintagázok tömegspektrométerbe juttatása, miután ez egy mintavevő edényből vivőgázzal történik. A fluidumzárványok H<sub>2</sub>O-tartalmának D/H elemzésére egy, a tömegspektrométertől elkülönített („off-line”) vákuumvonalon történő mintafeltárást és az automata karbonátelelemzéshez használt GASBENCH készülék csőtörőként történő alkalmazását dolgoztuk ki. Az „off-line” mintafeltáró berendezést, a csőtörés elvét és a kapott mérési görbéket a mellékelt ábra mutatja.



### A Kőszeg-Rohonci Sorozat vizsgálata

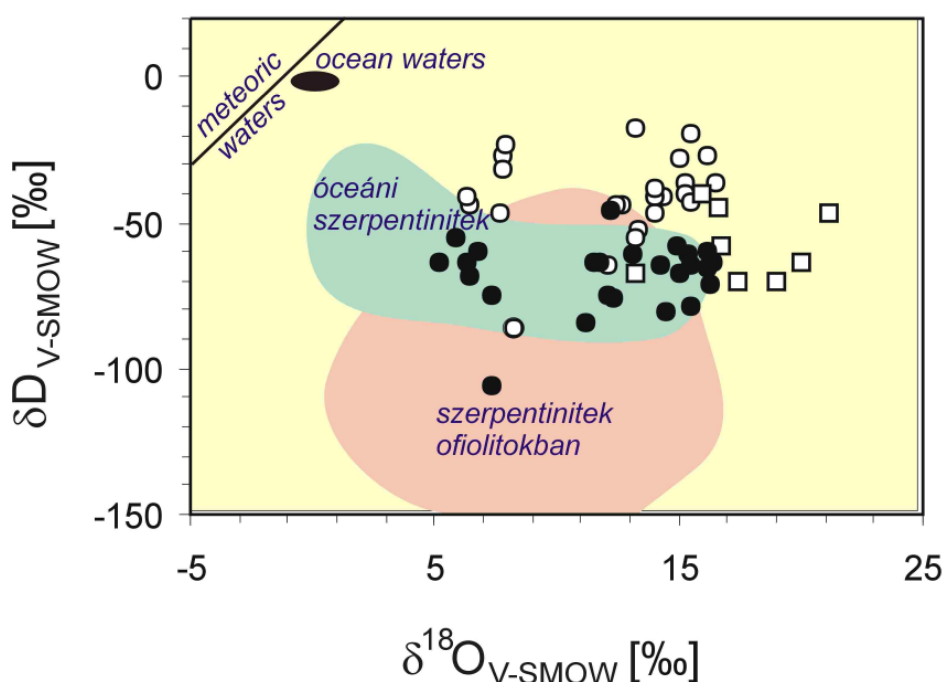
A szilikátok oxigénizotóp-összetételei nagy szórás mutatnak, ami a közettípustól és az adott mintavételi helytől függ. A bienenhüttei gabbrók és serpentinitek megőrizték a köpenyeredetre utaló  $\delta^{18}\text{O}$  értékeket (5,9–6,3 ‰; minden  $\delta$  érték a V-SMOW sztenderhez viszonyítva, ‰-ben szerepel), míg a glassshütteni és rumpersdorfi serpentinitek és az ofikalcitokban levő szilikátfrakció erős  $^{18}\text{O}$ -dúsulást mutat (16,2 ‰-ig). Az  $^{18}\text{O}$ -dúsulást kis hőmérsékletű serpentinisedéshez, vagy  $^{18}\text{O}$ -dús (üledékes eredetű kőzetekkel egyensúlyba került) fluidumokkal történt izotópcseréhez köthetjük. Az O izotóppösszetételekkel szemben a  $\delta\text{D}$  értékek a teljes összletben viszonylag homogénnek tekinthetők ( $\delta\text{D} = -63 \pm 7$  ‰). Csak néhány serpentin mintát mutatott D-csökkenést (–106 ‰-ig), amit általában csapadékvízzel történő kölcsönhatásnak tulajdonítanak. A csapadékvíz-beáramlás mértéke

meglehetősen alárendelt lehetett, mivel még a szerpentinitek vetősíkjaiban is a teljes tömegre jellemző összetételeket kaptuk. Az alpi metamorf hőmérsékletet elsősorban az ofikalcitokban levő kloritok mutatják, míg az amfibolok és talk az óceáni kéregben történő átalakulási folyamatokat jelzik.



*(Kalcit-szilikát oxigénizotóp-frakcionációs összefüggések a Kőszeg-Rohonci Penninikum kőzeteiben)*

A metaszediment kőzetek kvarcereiben levő fluidumzárványok és kalcit izotópösszetételeinek elemzésével, valamint az ismert metamorf hőmérsékletek felhasználásával meghatározható volt az üledékes eredetű összlet metamorfózisa során felszabaduló fluidumok összetétele. Az összetételi eloszlások alapján feltételezhetjük a magmás eredetű ofiolitos kőzetegyüttes és az üledékes sorozatból felszabaduló fluidumok kölcsönhatását. A tengervíz/kőzet kölcsönhatással járó óceáni metamorfózisra jellemző erős D-dúsulás nem jelent meg a vizsgált kőzetekben.



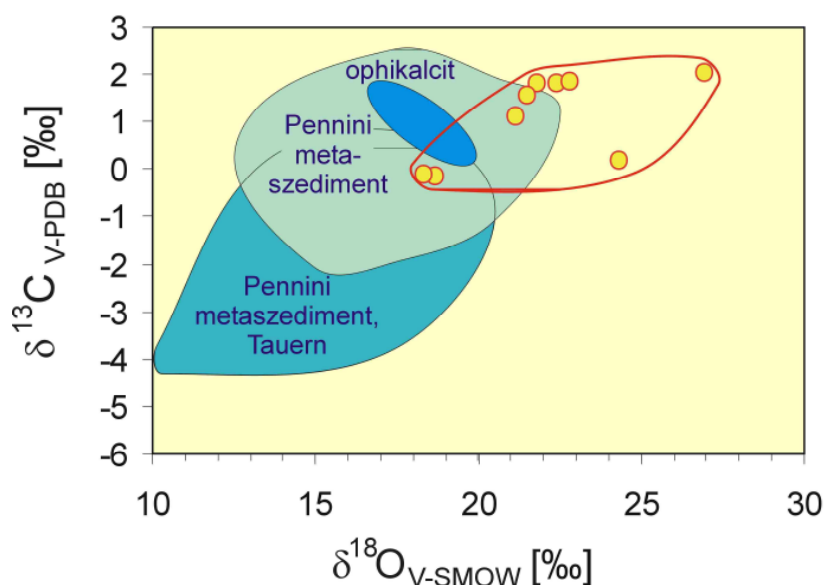
(A Kőszeg-Rohonci Penninikum kőzeteiben mért [●], illetve azokkal egyensúlyban levő számított [○] H és O izotópösszetételek, valamint kvarcerek zárványaiban levő H<sub>2</sub>O [□] mért H és számított O izotópösszetételei)

### **Melléte-Darnó-Szarvaskő összlet**

A Penninikum viszonylag egységes és jól követhető rendszerével szemben a Melléte-Darnó-Szarvaskő összlet kőzetei tektonikailag meglehetősen komplex és nehezen követhető képet mutatnak. Az alpi orogén szakasz során a Neotethys riftesedése során a triászban és a jurában óceáni kéreg képződött (ún. Vardar-Meliata óceán ofiolitjai), melynek nyomait több helyen is megtaláljuk Észak-Magyarországon (Szarvaskő, Bódva-völgy, Darnó-hegy) és Szlovákia déli részén. Ezek az ofiolitok az alpi orogén hatására a jura-kréta során metamorfózist szenvedtek, amely területenként különböző eredetű (óceánaljzati hidrotermális vagy regionális) és fokú (nagyon kistokú, kistokú, zöldpala-kékpala, esetenként amfibolit fácies) volt. Az egyes területek kőzetei különböző ofiolitos összletek különböző egységeiből származhatnak, geokémiai jellemzőik nem egységesek. A nyomelemgeokémiai jellemzők alapján MORB jelleg, ív mögötti medence és óceáni sziget vulkanizmus egyaránt felvetődött. Mindezen problémák ellenére az összlet vizsgálata fontos adatokat nyújthat a júra óceáni kéregre ható folyamatok, valamint ezen kéregösszlet szubdukciójával együttjáró hatások tisztázásához. A Darnó-egység bazalt lávakőzetei csak az óceáni metamorfózis hatását tükrözik, ezáltal ezen kőzetek H-O izotópvizsgálata direkt információt nyújthat a tengervíz-kőzet kölcsönhatás

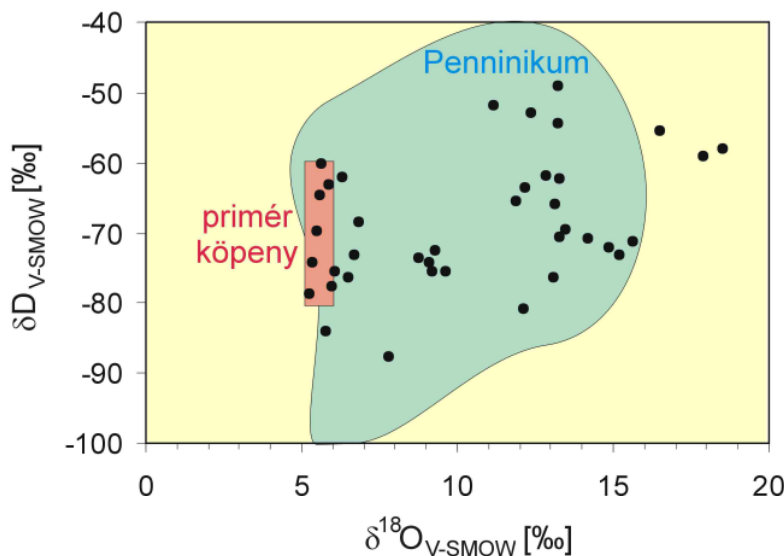
mértékére. Az alpi nagynyomású kékpala fáciesű metamorfózis hatását a Meliata(Melléte) egység glaukofánpaláiban nyomonkhatjuk, míg a regionális metamorf esemény folyamatait a Szarvaskő gabbró-párnaláva sorozata mutathatja.

A Melléte-Darnó-Szarvaskő összlet közetei a Penninikum összletéhez teljesen hasonló izotópösszetételeket mutattak. A sorozathoz tartozó márványok C és O izotóp-összetételei részben átfednek a Penninikum üledékes közeteivel és ofikalcitjaival, részben kisebb mértékű metamorf hatást mutatnak.



(A Mellétei Sorozatba tartozó márványok C és O izotópösszetételei)

Ugyan a szarvaskői gabbrók esetében az óceáni metamorfózis hatását már korábban kimutatták, a H és O izotópösszetételekben nem volt ilyen hatás megfigyelhető, sőt a köpenyeredetű összetételek őrizte meg a közet. Több, eredeti magmás szövetet megőrző közet ásványainak elemzése alapján a kiindulási köpenyösszetétel a teljes hazai és szlovákiai területen hasonló volt, a korábban nyomelemgeokémiai alapon kimutatott genetikai különbségek ellenére. A plagiogránitok gránátja az oxigénizotóp-összetételi elemzések alapján egyértelműen metaszediment eredetűnek bizonyult, alátámasztva a korábbi, elektronmikroszkopos elemzéseken alapuló genetikai képet. A nagy nyomású (kékpala fácies) metamorfózist szenvedett Meliata összlet egyértelmű bizonyítékot szolgáltat a tengervízzel történő kölcsönhatásra. Ugyanakkor ezen közetekben sem jelenik meg a nagy hőmérsékletű óceáni metamorfózisra jellemző  $^{16}\text{O}$ -dúsulás.



(A Melléte-Darnó-Szarvaskő összeletek H és O izotópösszetétele, a primér köpenyösszetételekkel és a penninikumi adatokkal összehasonlítva)

#### *További alkalmazások*

Gao és munkatársai (2006) a különböző sebességgel nyíló óceáni medencék ofiolit összeletein különböző oxigénizotóp-összetételi tartományokat mutattak ki, amit a kinyílás dinamikájához kötődő tengervíz/közet kölcsönhatásbeli eltérésekhez kötöttek. A Kőszeg-Rohonci Penninikum és a Melléte-Darnó-Szarvaskő sorozat kőzeteinek H és O izotópösszetételi eloszlása igen hasonló képet mutat a lassú kinyílást mutató óceáni kéregösszeletekben megfigyelt összetételi tartományokhoz, ami összhangban van a Penninikumról földtani alapon kialakított képpel (Lagabriele és Lemoine, 1997).

A két óceáni kéregösszelet vizsgálatával kapott eredmények arra utalnak, hogy ezek szubdukciója az eredeti köpenyösszetételi tartománytól erősen eltérő D- és  $^{18}\text{O}$ -tartalmú fluidumot szabadít fel, ami a köpenybe kerülve annak stabilizotóp-geokémiai módszerekkel kimutatható metasomatózist okozhatja. A kigázosodásból származó  $\text{H}_2\text{O}$  átlagos  $\delta\text{D}$  értéke  $-40\text{‰}$ -nek adódott, ami jó egyezést mutat a Kárpát-medence területén levő bazaltok és andezitek amfiboljainak kiindulási (kigázosodás- és átalakulásmentes) összetételével. A vizsgált ofiolit összeletek – egyelőre – szakirodalmi nyomelemaadatait a magmás kőzetek amfiboljainak nyomelemösszetételével összehasonlítva kimutatható, hogy jóllehet az amfibolok nyomelem-összetételét számos tényező (olvadékösszetétel, hőmérséklet, nyomás, stb.) befolyásolja, bizonyos nyomelemarányokban (Ba/Nb, Pb/Pb\*) az ezen ingadozásoknál jóval nagyobb mértékű változás jelenik meg a kéregkomponens mennyiségétől függően. A



nyomelem-összetétel alapján nagy valószínűséggel megállapítható az óceáni kéreg szubdukciójának metasomatikus hatása.

### **Felmerült problémák, a projekt utóélete, az eredmények publikálása és bemutatása**

Az eredetileg az alpi analógiák alapján várt erőteljes D-dúsulás, illetve a a törésmenti fluidumáramláshoz köthető lokális víz/közet kölcsönhatás csak nyomokban volt kimutatható a vizsgált összletekben. Az izotópösszetételek meglehetősen homogenitást mutattak a különböző kőzetek és előfordulások esetében, így külön publikálható részeredmények nem születtek. A svájci társszerzőknél jelenleg több közös publikációnak szánt kézirat is van átdolgozás alatt, ezek véglegesítése és folyóiratokhoz történő elküldése a következő hónapokban várható. A laser ablációs ICP-MS technikával foglalkozó svájci társszerző, Sebastien Pilet jelenleg az USA-ban tartózkodik, 2007-es visszatéréseivel az ICP-MS elemzések is elkészülhetnek. Mindezen körülmények meglehetősen hátráltatják a publikálást, ami reményeim szerint azonban 2007-ben megtörténik. Mindazonáltal a fluidumzárványok D/H arányának vivőgáz tömegspektrométeres elemzési eljárását egy Rapid Communication in Mass Spectrometry publikációban ismertetjük, amely közlésre elfogadva átdolgozás alatt áll. A Penninikum vizsgálatáról egy összefoglaló kézirat készült, ami jelenleg az Acta Geologica Hungarica folyóirat szerkesztőségénél van elbírálás alatt.

A konferenciárésztétel nem volt jelentős. Ez egyrészt a fenti okokra vezethető vissza, másrészt az utazási keretet indokoltabbnak tűnt az igen költség- és munkaigényes elemzéseket eredményező külföldi tanulmányutakra fordítani. A tervezett Goldschmidt 2006 részvétel a konferenciaköltségek drasztikus emelkedése miatt hiúsult meg. Az eredményeket azonban a 2007-es EGU és Goldschmidt konferenciákon is be kívánom mutatni, immáron nagyrészt OTKA-független pénzügyi keret terhére.

Mindezek alapján kérem, hogy az OTKA honlapon megjelenteknek megfelelően a kinősítést az OTKA Bizottság kiegészítő eljárásban módosítsa.